Über die Kondensationsprodukte von α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester mit β-Phenylhydroxylamin

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

I. Gruenholz
aus Odessa (Rußland)

BASEL 1922

Über die Kondensationsprodukte von α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester mit β-Phenylhydroxylamin

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

I. Gruenholz
aus Odessa (Rußland)

BASEL 1922

Genehmigt von der Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und *F. Fichter*.

Basel, den 13. Juni 1922.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

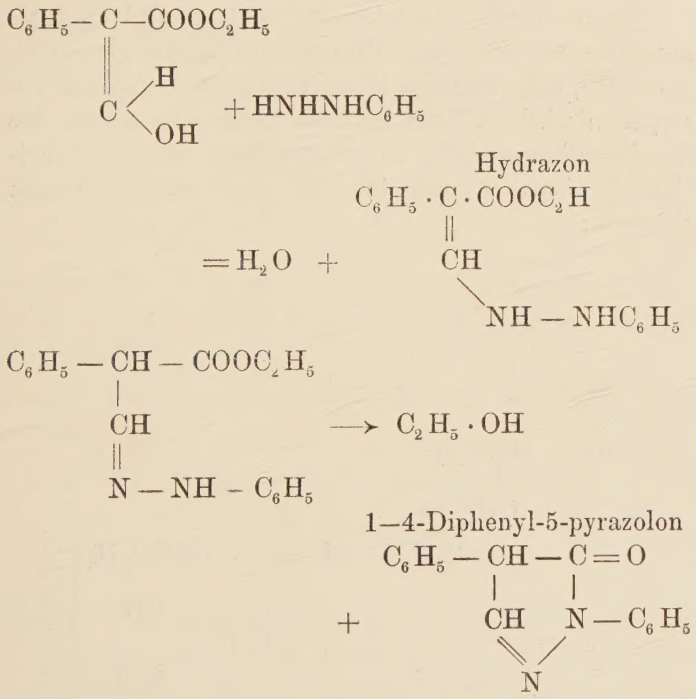
MEINER LIEBEN SCHWESTER
FRAU DR ROSA CHOROWER
GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0199

Einleitung.

Die Ergebnisse, welche Wislicenus[1] bei der Umsetzung von α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin[2] erhielt, machten es wünschenswert, auch das Verhalten dieses Esters zu Phenylhydroxylamin näher kennen zu lernen. Wislicenus gibt bei der soeben erwähnten Kondensation folgende Reaktionen an:



[1] B. 20, 2930 (1887).

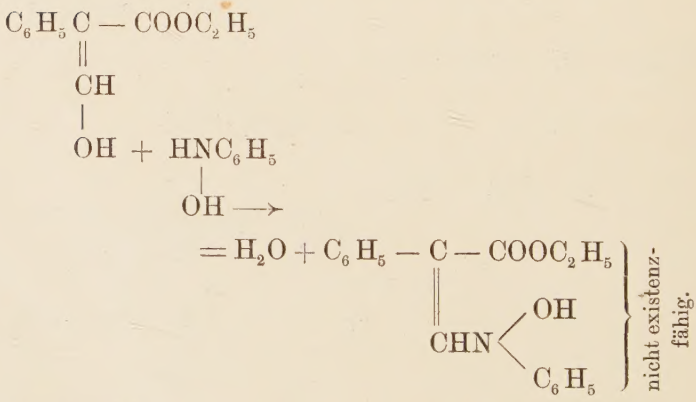
[2] Ann. 291, 164 (1896) Wislicenus.

Nach den Angaben von Wislicenus[1] entsteht in der Hitze das 1—4-Diphenyl-5-pyrazolon. In der Kälte manchmal das letzterwähnte, manchmal das Zwischenprodukt, das sogenannte Hydrazon. Wislicenus konnte nicht feststellen, welchen Umständen die Entstehung des einen oder des anderen Körpers zuzuschreiben ist. Bei der Darstellung des Hydrazons konnte Wislicenus noch ein Nebenprodukt, das Hydrazid der Oxymethylenverbindung

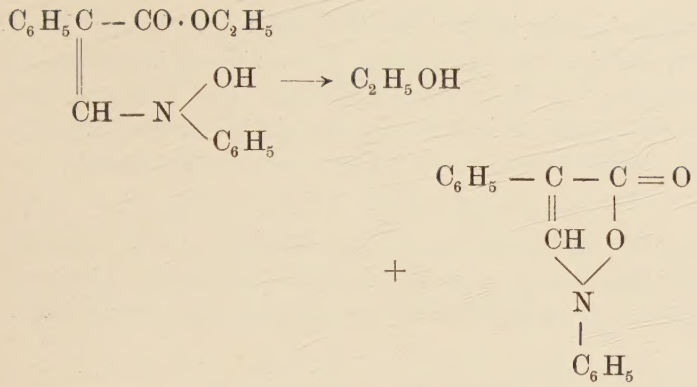
$$CHO \cdot CH(C_6H_5)CONH_2C_6H_5$$

isolieren.

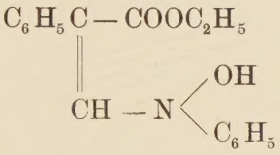
Bei meiner Kondensation von α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester mit β-Phenylhydroxylamin konnte ich feststellen, daß einerseits Wasser, anderseits Alkohol abgespalten wird, d. h. es entsteht zuerst das gewünschte Kondensationsprodukt, das aber sogleich ein Mol. Äthylalkohol abspaltet und in eine ringförmige Substanz übergeht:



[1] B. 28, 772 (1895).

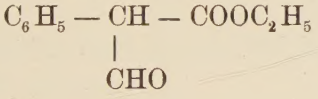


Das intermediäre Produkt



konnte ich weder in der Hitze noch in der Kälte isolieren. Ich habe indessen ein Isomeres davon auf eine andere Art darstellen können (s. u.).

Die β-Oxymethylenverbindung, oder die Formylverbindung [1]

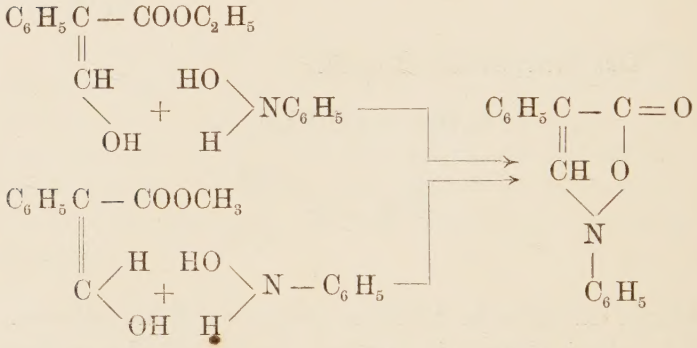


gibt mit Phenylhydroxylamin, ebenso wie bei Wislicenus mit Phenylhydrazin, kein Kondensationsprodukt. Wenn man aber zuerst die β-Form durch Erhitzen über den

[1] Ann. 291, 158 (1896) Wislicenus.

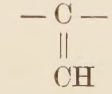
Schmelzpunkt bis auf 80—90°, oder noch besser durch Einwirkung von Ätherdampf in die α-Form überführt, so entsteht das Kondensationsprodukt. Der Übergang von β-Form in die α-Form ist sehr langwierig und unvollständig. Es bleibt immer etwas β-Form unverändert zurück.

Um die Abspaltung von Alkohol nachzuweisen, habe ich die Kondensation mit dem Äthylester ebenso wie mit dem Methylester der Oxymethylenverbindung unternommen, und in beiden Fällen entstand das gleiche Produkt:

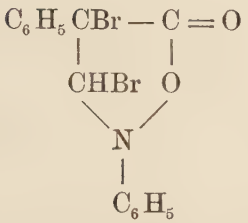


Das ist nur dann möglich, wenn die Gruppen -OC_2H_5 resp. -OCH_3 als Alkohole abgespalten werden. Ich konnte auch qualitativ Alkoholabspaltung nachweisen (darüber im experimentellen Teil).

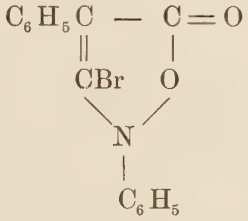
Um die Anwesenheit der Doppelbindung



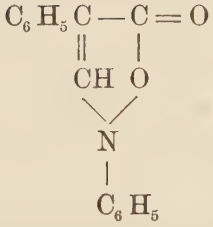
im oben erwähnten Fünfring festzustellen, habe ich diesen einer direkten Bromierung in Chloroformlösung unterworfen, wobei ich ein Dibromid erhalten habe:



Dieses ist sehr unbeständig: Beim Kochen in Alkokol, oder in Äther oder in Benzol verliert es ein Mol. HBr und geht in das ungesättigte Monobromid über:

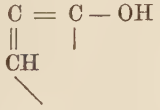


Der Körper

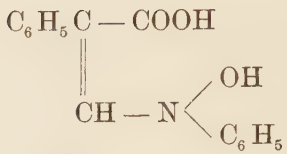


obwohl er eine CO-Gruppe besitzt, gibt keine Reaktion mit Phenylhydrazin[1]. Man kann ihn betrachten als inneres Anhydrid, der labilen cis-β-Phenylhydroxylamin-methylenphenylessigsäure:

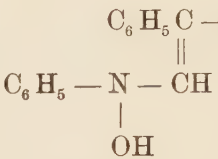
[1] Der Körper besitzt nicht den ausgesprochen sauren Charakter der Isoxatolone, weil er nicht in eine Enolform



übergehen kann.

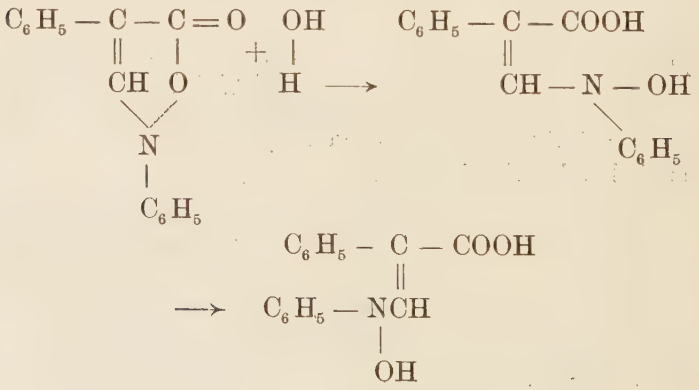


Dies konnte ich nicht darstellen, hingegen gelang die Darstellung der trans-Säure:



und zwar aus dem Fünfring, den ich aus der ersten Kondensation erhielt.

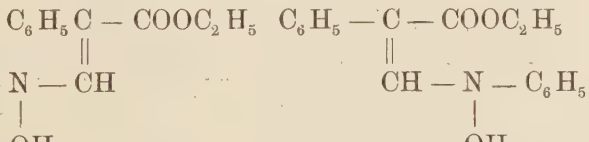
Es genügt, zu einer Aufschlemmung dieses Körpers in Alkohol, in welchem er sonst fast unlöslich ist, nur ein geringes Quantum festen Kalis hinzuzugeben, so findet eine heftige Reaktion statt; die Temperatur steigt bis auf 60—70° und es entsteht eine klare Lösung, die durch Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert die trans-Säure liefert. Wahrscheinlich entsteht zuerst die cis-Form, die sich nachher in die trans-Form umlagert:



Bei der Verseifung entsteht immer mehr oder weniger der Äthylester der Säure als Nebenprodukt, je nach der Konzentration des dazu verwendeten Alkohols.

Bei ganz verdünntem Alkohol entsteht das Nebenprodukt in geringerer Quantität.

Bei der oben erwähnten Kondensation der Oxymethylenverbindung mit Phenylhydroxylamin konnte ich das Zwischenprodukt, den Ester, wie schon erwähnt, nicht isolieren. Wenn der Ester nicht existenzfähig ist, so muß, wenn man die Säure zu esterifizieren versucht, sogleich das innere Anhydrid entstehen. Der Versuch zeigt aber, daß ein Ester doch darstellbar ist. Die Sache ist zweifellos so zu erklären, daß die freie Säure die trans-Form besitzt und bei der Veresterung die stabile trans-Form des Esters liefert, die nicht in einen Ring übergehen kann.



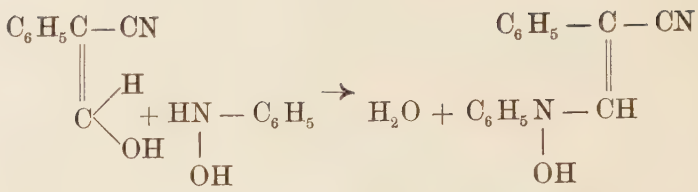
Stabile trans-Form

Labile cis-Form (nicht existenzfähig).

Durch die Verseifung des Esters erhielt ich die Säure zurück.

Um einen Beweis für die Konstitution der trans-β-Phenylhydroxylaminmethylenphenylessigsäure zu haben, stellte ich ihr Nitril her, ausgehend von Oxymethylenbenzylcyanid[1]. Das letztgenannte kondensierte ich mit Phenylhydroxylamin:

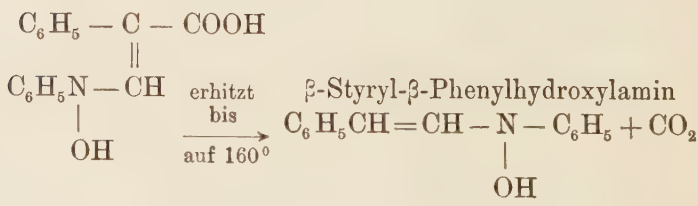
[1] Ann. 291, 202 (1896) Wislicenus.



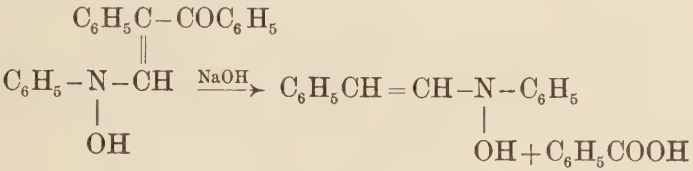
Das so erhaltene trans-β-Phenylhydroxylaminomethylenphenylessigsäurenitril ist mir nicht gelungen zu verseifen. Durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig und auch mit alkoholischer Salzsäure bleibt es unverändert. Durch Kochen mit alkoholischem oder wässrigem Kali zerfällt es in seine Bestandteile. Ich konnte zuerst Isonitril, dann Ammoniak und zuletzt sogar Anilin wahrnehmen.

Die Säure konnte ich nur durch ihre: Äthylester, Silbersalz und Verbrennung identifizieren.

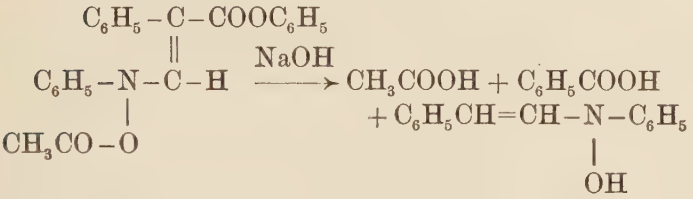
Da ich die Säure aus ihrem Anhydrid durch Verseifung oder Wasseraddition erhalten habe, so versuchte ich durch eine umgekehrte Reaktion, d. h. Wasserabspaltung, von der Säure zum Anhydrid zu gelangen. Meine sämtlichen Versuche: Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und mit anderen wasserabspaltenden Mitteln, sind ohne jeden Erfolg geblieben. Zuletzt versuchte ich die Säure über ihren Schmelzpunkt zu erhitzen. Dabei spaltete sie aber statt Wasser Kohlensäure ab, und ich erhielt einen schönen kristallinischen Körper:



Denselben Körper erhielt auch Herr R. Wittwer (Dissertation R. Wittwer, Basel 1922), ausgehend von trans-β-(α-Benzoyl)-phenylvinylphenylhydroxylamin durch Kochen mit Natronlauge:



Auch aus dem Acetylderivat:



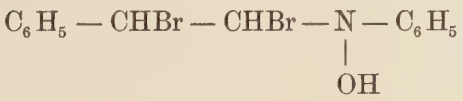
Um die Anwesenheit der Doppelbindung

$$-CH=CH-$$

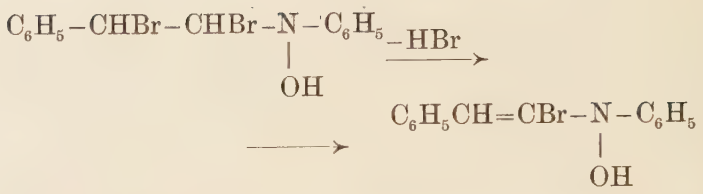
im β-Styryl-β-phenylhydroxylamin zu beweisen, habe ich

1. das Dibromid dargestellt und
2. den Körper ozonisiert.

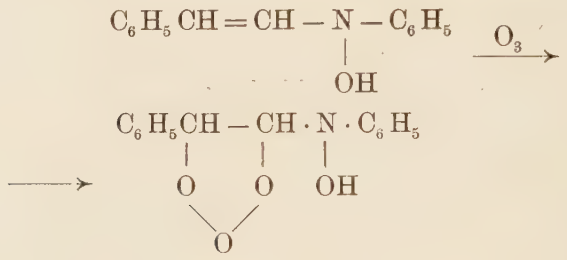
1. Das Dibromid



entstand durch einfache direkte Bromierung in Chloroformlösung. Es ist unbeständig und geht leicht unter Verlust von 1 Mol. HBr in das ungesättigte Monobromid über:



2. Durch Oxydation mit Ozon muß aus dem Körper



vorerst das Ozonid entstehen, das beim Verkochen in Wasser, in Benzoësäure und die nicht im voraus definierbaren Spaltprodukte des anderen Molekülteils zerfällt. In der Tat konnte mit Bestimmtheit Benzoësäure konstatiert werden, ein Zeichen, daß sich die Doppelbindung an der angenommenen Stelle befindet. Die Ozonisation ging nicht vollständig vor sich. Nach der Reaktion konnte ich mehr als die Hälfte Substanz unverändert zurückgewinnen.

Die Konstitution der beiden Verbindungen als cis- und trans-Isomere dürfte durch Untersuchungen genügend festgestellt sein. Die in Eisessiglösung aus α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester resp. -methylenester und β-Phenylhydroxylamin entstehende Substanz ist zweifellos die cis-Verbindung. Wegen des spontanen Überganges in das innere Anhydrid dagegen findet bei der Aufsprengung des 5-Ringes zur Säure eine Umlagerung in die trans-Form statt, da die hierbei entstandene Säure

unter keinen Umständen ein Anhydrid liefert, dafür aber leicht CO_2 abspaltet und in das Styrylderivat übergeht, dessen Konstitution ebenfalls als vollkommen bewiesen angesehen werden kann.

Des weiteren versuchte ich durch Synthese des β-Styrylderivats aus α-Styrolbromid und β-Phenylhydroxylamin dessen Konstitution zu beweisen:

$$C_6H_5CH{=}CHBr + HN(OH){-}C_6H_5 \longrightarrow HBr + C_6H_5{-}CH{=}N(OH){-}C_6H_5$$

Leider war weder mit Kaliumacetat, noch mit Pyridin diese Kondensation zu erzwingen. Dieser gute Konstitutionsbeweis blieb also aus.

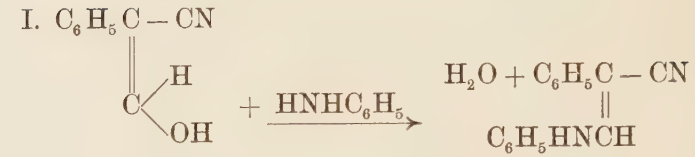
Ich hatte mir vorgenommen, von dem β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin durch Reduktion zu dem gesättigten Phenyläthylderivat zu gelangen:

$$C_6H_5CH{=}CHN(OH){-}C_6H_5 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_2{-}CH_2N(OH){-}C_6H_5$$

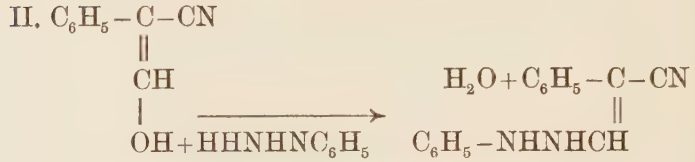
Meine sämtlichen Reduktionsversuche brachten nicht das Erwartete: Bei Anwendung von schwachen Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und Eisessig, Natriumbisulfit und andere, resultiert das unveränderte Produkt zurück. Durch starke Reduktionsmittel, wie Zinkchlorür und konzentrierte Salzsäure, Natrium und Alkohol und andere, zerfällt das Produkt in undefinierbare Bestandteile.

Ich stellte noch einige Versuche mit dem noch wenig bekannten Oxymethylenbenzylcyanid an. So wurde sein Verhalten gegen Anilin, Phenylhydrazin und p-Aminophenol geprüft. Bei allen diesen Versuchen resultierten gut kristallisierbare Körper

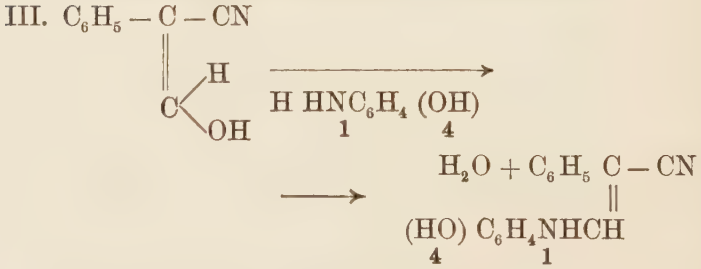
trans-Anilindomethylenbenzylcyanid



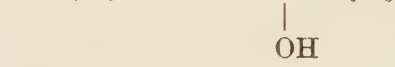
trans-Benzylcyanidmethylenphenylhydrazid



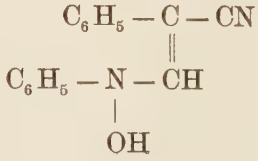
trans-Methylenbenzylcyanid-p-Aminophenol



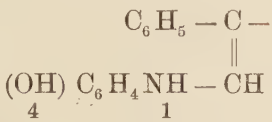
Die von mir neu hergestellten Verbindungen, wie: β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin



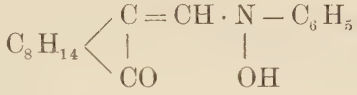
und trans-β-Phenylhydroxylaminomethylenphenylessigsäurenitril



lösen sich weder in Alkalilaugen, noch in verdünnten Säuren; hingegen löst sich das von mir hergestellte trans-Benzylcyanidmethylen-p-aminophenol



in Alkali. Daraus folgt, daß das an N gebundene Hydroxyl in diesem Fall keine sauren oder basischen Eigenschaften besitzt, zum Unterschied vom Methylen-campherphenylhydroxylamin



(Hlv IV)

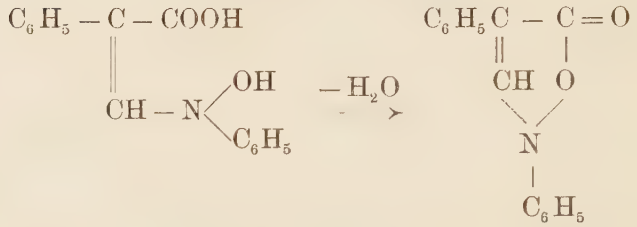
welcher Körper sich in Alkali leicht löst.

Des weiteren sind die reduzierenden Eigenschaften des Hydroxylamins, dessen Derivate wir in Körpern I und II vor uns haben, verloren gegangen; sie reduzieren weder ammoniakal. Silberlösung, noch Fehlingsche Lösung.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von β-Phenylhydroxylamin auf α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester.

Diphenylisoxazolon



14 g α-Oxymethylenphenylessigsäureäthylester werden in der dreifachen Menge abs. Alkohol gelöst, die Lösung wird mit 8 g Phenylhydroxylamin versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Bald beginnt eine Trübung und dann eine reichliche Kristallausscheidung. Das Reaktionsgemisch wird so lange erhitzt, bis eine Probe davon mit Ferrichlorid keine spezifische Oxymethylen-Reaktion mehr anzeigt.

Aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nädelchen Schmelzpunkt 175°.

Die Ausbeute beträgt 70—75% der Theorie.

Dieser Körper ist schwer löslich in Alkohol und Chloroform, noch schwerer in Äther, und vollständig unlöslich in Benzin, Petroläther und Benzol. Die Kristallisation aus Alkohol ist sehr langwierig. Ich habe mich überzeugt, daß man ebenso reines Produkt von konstantem Schmelzpunkt 175° erhalten kann, wenn man den rohen Körper bloß mit Alkohol gut auswäscht.

Diese Kondensation kann man auch ausführen, indem man die beiden Komponenten in molekularen Mengenverhältnissen zusammenmischt, mit einem Glasstabe gut durchrührt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Wasserdampfentwicklung, die das Eintreten der Reaktion anzeigt. Man hört mit dem Erwärmen auf, sobald das Gemisch mit Ferrichlorid nicht mehr reagiert. Die weitere Behandlung wie oben.

Dieser Methode habe ich mich bedient, um die Abspaltung von Alkohol und Wasser bei der Kondensation nachzuweisen, indem ich die Reaktion in einem Fraktionierkölbchen durchführte. (Die Substanz, die ich zu diesem Versuche verwendete, wurde sehr sorgfältig getrocknet.)

In der Vorlage hat sich eine wässrige Flüssigkeit kondensiert, in der ich die Anwesenheit von Alkohol durch die übliche Jodoform-Reaktion nachweisen konnte.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist diejenige mit Eisessig. Die Oxymethylenverbindung wird in Eisessig gelöst, zur Lösung die entsprechende Menge Phenylhydroxylamin hinzugegeben und stehen gelassen. Nach ungefähr einer halben Stunde steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 40—50° und der entstandene Körper scheidet sich in reichlicher Menge in feinen, farblosen Kriställchen aus.

Nach mehreren Stunden erstarrt das Gemisch zu einem Kristallkuchen, der abgenutscht und von Eisessig und anderen Verunreinigungen durch Auswaschen mit Äther befreit wird. Die Methode mit Alkohol ist vorzuziehen, da sie das reinste Produkt liefert.

Der neue Körper ist sehr empfindlich gegen das Sonnenlicht: er ist ursprünglich weiß; dem Lichte ausgesetzt wird er gelb. Er ist indifferent gegen Phenyl-

hydrazin. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensive Blaufärbung; wenn man dazu noch Ferrichlorid hinzugibt, geht das Blau in ein schönes Dunkelgrün über. Gegen verdünnte Säuren und Alkalilaugen ist er beständig.

Mit alkoholischem Kali gibt er eine äußerst heftige Reaktion, wobei Ringaufspaltung nebst Verseifung stattfindet (darüber s. u.).

0,1246 g Substanz gaben 0,3466 g CO_2 und 0,0510 g H_2O

0,1104 g „ „ 6,15 cm^3 N_2 bei 24° C. 738 mm Hg.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N$: C 75,95 H 4,64 N 5,9%

Gefunden „ $C_{15}H_{11}O_2N$: C 75,89 H 4,59 N 6,22%.

Einwirkung von β-Phenylhydroxylamin auf α-Oxymethylenphenylessigsäuremethylester.

10 g Oxymethylenverbindung wurden in abs. Alkohol gelöst, mit 6,7 g β-Phenylhydroxylamin versetzt und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Oxymethylenverbindung nicht mehr durch Ferrichlorid nachzuweisen war. Nach der Beendigung der Reaktion wurde der ausgeschiedene kristallinische Körper mit Äther ausgewaschen. Der entstandene Körper schmolz bei 175° ebenso wie derjenige, welcher entstand bei der Kondensation mit dem Äthylester. Ein Mischschmelzpunkt beider Körper zeigte auch keinerlei Depression (175°). Er ist also identisch mit dem oben erwähnten Anhydrid.

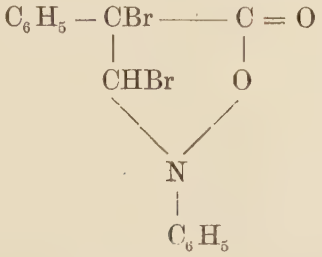
Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Isoxazolon-Derivat.

3 g Isoxazolon wurden in 10 cm^3 Eisessig gelöst, mit 1,38 g Phenylhydrazin versetzt, mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht und stehen gelassen.

Der ausgeschiedene und mit Äther ausgewaschene Körper erwies sich, dem Schmelzpunkte nach, als unverändertes Anhydrid.

Einwirkung von Brom auf das Diphenylisoxazolon.

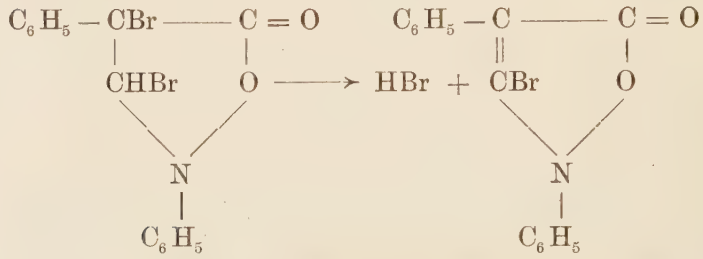
Dibromid des Diphenylisoxazolons



Da sich das Diphenylisoxazolon in allen Lösungsmitteln sehr schwer löst, so konnte ich nur mit ganz kleinen Portionen arbeiten (0,1—0,2 g).

0,2 g Substanz werden in einem Kolben in trockenem Chloroform gelöst. Da das Dibromid gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich ist, so wird dem Kolben ein Tropftrichter aufgesetzt. Die Bromierung wird am besten unter Eiskühlung durchgeführt in Sonnenlicht. Den Tropftrichter füllt man mit einer Lösung 1 : 5 Brom in trockenem Chloroform und läßt davon so lange tropfenweise in den Kolben hineinfließen, bis das entstandene Dibromid sich auszuscheiden beginnt, da es in Chloroform schwer löslich ist. 0,2 g Substanz brauchten 0,04 cm^3 Br, was gerade die berechnete Menge auf das Dibromid ausmacht. Während der Bromierung konnte ich keine Bromwasserstoff-Abspaltung wahrnehmen. Nach der Zugabe des Broms wird der Kolben mit einem Stopfen geschlossen und nach mehreren Stunden unter Eiskühlung sich selbst

überlassen. Nun wird rasch abgenutscht, mit Chloroform nachgewaschen und im Exsikkator über Chlorkalzium und Paraffinschnitzeln, um das Chloroform zu absorbieren, evakuiert. Das gereinigte Dibromid bildet weiße glänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; bei 180° wird der Körper dunkel und bei 185° schmilzt er unter Zersetzung. Umkristallisieren konnte ich das Dibromid nicht, da es in allen Lösungsmitteln beim Erwärmen Bromwasserstoff abspaltet. Es geht dabei in das Monobromid über.



Das Monobromid bildet grau-gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 165—166. Schon bei 157° wird es braun und bei 165—166° schmilzt es unter Zersetzung. Löslich in Chloroform und Benzol, beim Erkalten fällt es in Flocken wieder aus. In Alkohol schwer löslich und vollständig unlöslich in Äther und Benzin.

Analyse des Monobromids.

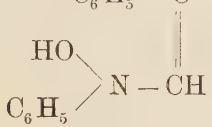
0,1502 g Substanz gaben 0,0894 g AgBr
Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2BrN$: Br 25,21%
Gefunden „ $C_{15}H_{10}O_2BrN$: Br 25,33%.

Analyse des Dibromids.

0,1424 g Substanz gaben 0,1344 g AgBr
Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2Br_2N$: Br 40,26%
Gefunden „ $C_{15}H_{11}O_2Br_2N$: Br 40,17%.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Diphenylisoxazolon.

trans-β-Phenylhydroxylaminmethylenphenylessigsäure.



10 g Diphenylisoxazolon werden in 50 % Alkohol suspendiert und mit fein gepulvertem Ätzkali (2—3 g) portionenweise versetzt. Bald erwärmt sich die Mischung und wird in kurzer Zeit ganz klar. Während der Reaktion wird das Gefäß mit Eiswasser gekühlt. Die klare Lösung wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es entsteht eine dicke milchige Emulsion, die sich bald durch Reiben mit dem Glasstabe in einen Brei von prächtigen, glänzenden, pyramidenartigen Kriställchen verwandelt. Zur Reinigung wird diese Säure in Soda gelöst, abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und aus 50 % Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Chloroform, schwer in Benzin und Petroläther; in Benzol fast unlöslich. Wenn man für die Verseifung stärkeren Alkohol anwendet, so entsteht neben der Säure eine verharzte Masse, die aus Alkohol umkristallisiert weiße Blättchen gibt. Durch eine Untersuchung habe ich festgestellt, daß der letzterwähnte Körper der Äthylester der trans-Säure ist. Schmelzpunkt 75°. Er entsteht bei dieser Reaktion als Nebenprodukt.

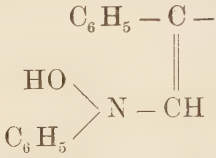
Analyse der Säure.

0,1776 g Substanz gaben 8,8 cm^3 N_2 (bei 21° C. und 742 mm)

0,0760 g Substanz gaben 0,1965 g CO_2 und 0,0342 g H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$: C 70,57 H 5,15 N 5,49%
Gefunden „ $C_{15}H_{13}O_3N$: C 70,54 H 5,04 N 5,62%.

Darstellung des Silbersalzes der trans-Säure.

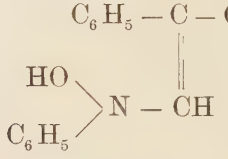


0,5 g der Säure wurden in 10 cm³-Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt und mit $^n/_2$-alkoholischer Kalilauge neutralisiert (verbraucht 3,95 ccm, ber. 3,92 cm³) und mit $^n/_{10}$-Silbernitratlösung (Merck) umgesetzt (verbraucht 19,6 cm³, ber. 19,6 cm³). Das entstandene Salz bildete graue Kriställchen, die gegen Licht beständig sind.

0,2378 g Substanz gaben 0,0702 g Ag
Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3NAg$: Ag = 29,56%
Gefunden „ $C_{15}H_{12}O_3NAg$: Ag = 29,52%.

Darstellung des Äthylesters der trans-Säure.

trans-β-Phenylhydroxylaminmethylenphenylessigsäure-äthylester



5 g der Säure werden in der 5fachen Menge abs. Alkohol gelöst. In die Lösung wird unter Eiskühlung

trockene gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, das Gefäß geschlossen und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei der Ester als weißer Niederschlag ausfällt. Der so erhaltene Körper wurde mit Wasser und zuletzt mit ver. Sodalösung ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 75°.

0,1258 g Substanz gaben 5,6 cm³ N_2 bei 18° C. und 742 mm Hg.

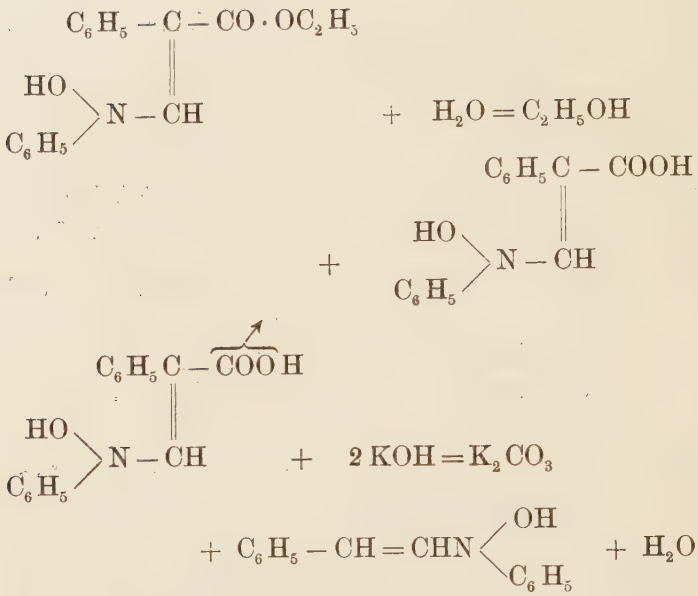
Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$: N 4,95%
Gefunden „ $C_{17}H_{17}O_3N$: N 5,09%.

Verseifung des trans-β-Phenylhydroxylaminomethylenphenylessigsäureäthylesters.

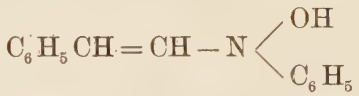
Ein Kölbchen wurde mit 5 g beschickt, dazu eine Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Wasser hinzugegeben und unter Rückfluß auf einem Luftbad einige Stunden gekocht, bis alles im Kolben klar gelöst war. Die Lösung wurde angesäuert, der ausgeschiedene Körper abgenutscht, ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 135. Mischschmelzpunkt mit der trans-Säure 135°.

Wenn man für die Verseifung konzentriertes Kali anwendet, so scheidet sich nach längerem Kochen ein kristallinischer Körper aus und die zurückgebliebene Flüssigkeit spaltet beim Ansäuern Kohlensäure ab.

Der ausgeschiedene kristallinische Körper ist identisch mit demjenigen, welcher aus der trans-Säure resultiert, wenn man ihn über seinen Schmelzpunkt erhitzt (s. u.). Es spielt sich hier folgende Reaktion ab:



Darstellung des β-Styryl-β-Phenylhydroxylamins.



10 g der ganz reinen trans-Säure werden in einem Kölbchen, welches in ein Ölbad eintaucht, über den Schmelzpunkt bis auf 160° erhitzt. Dabei spaltet sie Kohlensäure ab.

Daß das abgespaltene Gas wirklich Kohlensäure ist, wurde durch die Trübung von vorgelegtem Barytwasser festgestellt. Der Kolbeninhalt bildet eine kristallinische Masse, welche, aus Alkohol umkristallisiert, durchsichtige, pyramidenartige Nadeln vom Schmelzpunkt 120° gibt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, dagegen schwer in Petroläther, Benzin und Benzol.

Dieser Körper ist weder in Alkalilaugen noch in verdünnten Säuren löslich und läßt sich nicht durch alkoholische Cupriacetat-Lösung oxydieren. Mit Thyonylchlorid gibt er keinen Chlorid.

0,1328 g Substanz gaben 7,90 cm^3 N_2 bei 18° C. und 742 mm Hg
0,2078 g „ „ 0,6056 g CO_2 u. 0,1140 g H_2O
Berechnet für $C_{14}H_{13}ON$: C 79,59 H 6,20 und N 6,63%
Gefunden „ $C_{14}H_{13}ON$: C 79,51 H 6,14 „ N 6,81%.

Zur quantitativen Bestimmung der abgespalteten Kohlensäure bediente ich mich folgender Apparatur: Die Substanz kommt in ein kleines Kölbchen, durch dessen Abschlußstopfen ein Thermometer, ein rechtwinklig gebogenes Gaszuleitungs- und Gasableitungsröhrchen führen. Das Zuleitungsröhrchen kann anfangs mit Hilfe eines Glashahnes verschlossen werden. Das Ableitungsröhrchen ist mit einem u-förmigen $CaCl_2$-Rohr und daran anschließend mit einem Kaliapparat verbunden. Beim Erhitzen der Substanz über den Schmelzpunkt bis auf 160° geht CO_2 ab, strömt durch das $CaCl_2$-Rohr und wird im tarierten Kaliapparat aufgefangen. Um alles CO_2 in der Apparatur absorbieren zu können, leitet man am Schlusse durch das geöffnete Zuleitungsröhrchen mit Natronlauge und Schwefelsäure von CO_2 und H_2O befreite Luft aus einem kleinen Gasometer hindurch. Nach einer Stunde ist alles CO_2 absorbiert und der Kaliapparat kann gewogen werden. (Natürlich muß die Apparatur vor dem Versuche von CO_2-haltiger Luft befreit werden.)

Resultat.

5,1360 g Substanz gaben 0,878 g CO_2
Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$: CO_2 17,24%
Gefunden „ $C_{15}H_{13}O_3N$: CO_2 17,10%.

Einwirkung von Thionylchlorid auf das β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin.

2 g Substanz wurden in abs. Äther gelöst, mit 2 cm³ Thionylchlorid versetzt und auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Produkt bestand: teils aus verharztem Zersetzungsprodukt und teils aus unverändertem Körper. Die verharzte Masse konnte man nicht umkristallisieren.

Einwirkung von Brom auf β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin.

Dibrom-β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin

$$C_6H_5CHBr-CHBr-N(OH)-C_6H_5$$

5 g Substanz werden in 20 cm³ trockenem Chloroform gelöst und zur Lösung 1,19 cm³ Brom in 10 cm³ trockenem Chloroform gelöst tropfenweise (mittelst eines Tropftrichters) hinzugegeben. Tropftrichter und Kolben vor Feuchtigkeit gut geschützt. Die Bromierung führt man am besten im Sonnenlichte aus. Sie geht sehr langsam vor sich. Von Zeit zu Zeit überzeugt man sich durch Jodkaliumstärkepapier, ob das zugesetzte Brom verbraucht ist. Hin und wieder wird der Reaktionskolben mit Eiswasser gekühlt.

Nachdem alles Brom hinzugegeben ist, wird das Reaktionsgemisch gut verschlossen in Eis über Nacht stehen gelassen.

Am anderen Tag ist noch eine sehr schwache Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier wahrzunehmen. Bromwasserstoff kann man durch befeuchtetes Lackmuspapier nicht nachweisen. Ohne die Flüssigkeit zu erwärmen, wird sie im Vakuum eingeengt. Die eingeengte Lösung

wird im Exsikkator über Chlorkalzium und Paraffinschnitzel, um das noch vorhandene Chloroform zu absorbieren, evakuiert. Das ausgeschiedene Dibromid wird rasch abgenutscht und mit absolutem Äther nachgewaschen. Um das Produkt noch reiner zu erhalten, wird es in trockenem Chloroform gelöst und mit abs. Äther gefällt. Kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

0,1414 g Substanz gaben 0,1430 g AgBr
0,1590 g „ „ 0,1607 g AgBr
Berechnet für $C_{14}H_{13}ONBr_2$: Br 43,08%
Gefunden „ $C_{14}H_{13}ONBr_2$: Br 43,04 und 42,97%.

Monobrom-β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin.

$$C_6H_5CH = CBr - N - C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad OH$$

Wenn man das Dibromid in Äther oder Benzol kocht, so spaltet sich Bromwasserstoff in Strömen ab und aus der Lösung scheidet sich das Monobromid in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 180° ab.

0,1230 g Substanz gaben 0,0796 AgBr
Berechnet für $C_{14}H_{12}ONBr$: Br 27,58%
Gefunden „ $C_{14}H_{12}ONBr$: Br 27,54%.

Reduktion des Monobromids.

2 g Bromid wurden in sehr verdünntem Alkohol gelöst, unter Rückfluß auf einem Babotrichter erhitzt und mit 20 g dreiprozentigem Natrium Amalgam portionenweise versetzt. Beim Abkühlen schied sich ein kristallinischer Körper aus, der mit dem β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin identisch war.

Reduktionen des β-Styryl-β-Phenylhydroxylamins.

I. 3 g Substanz wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst und unter kräftigem Rühren portionenweise mit 6 g Zinkstaub versetzt, abgenutscht, mit Wasser gefällt. Der gefällte Körper erwies sich indessen als unverändertes Ausgangsprodukt. Derselbe Versuch in der Hitze vorgenommen, gab auch kein positives Resultat.

II. 3 g Substanz wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 4 g Natriumbisulfit in 5 cm³ Wasser versetzt. Nach einigen Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt. Auch dieser, wie ein Parallelversuch in der Wärme ausgeführt, lieferten ein negatives Resultat.

III. 5 g Substanz wurden in 15 cm³ abs. Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 22,5 g Zinnchlorür in in 50 cm³ reiner konzentrierter Salzsäure hinzugegeben und mehrere Stunden unter Rückfluß auf einem Babotrichter erhitzt.

Nach dem Ausäthern der Flüssigkeit und Abdampfen des Äthers erhielt ich schmierige Zersetzungsprodukte, die stark nach Phenylessigsäure rochen, sie zeigten aber keine Säureeigenschaften. Dagegen konnte ich eine Base isolieren, welche infolge der äußerst geringen Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte.

Oxydation des β-Styryl-β-Phenylhydroxylamins.

7 g Substanz wurden in 50 cm³ trockenem Chloroform gelöst und 10 Stunden lang ozonisiert, das Produkt durch Wasser zersetzt, schwach alkalisch gemacht und das Chloroform mit Wasserdampf abdestilliert. Das wäßrige Destillat roch nach Isonitril. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde von dem unveränderten Produkt abfiltriert, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Ab-

dampfen des Äthers blieb eine schmierige Masse zurück, aus welcher eine kleine Menge weißer, kristallinischer Substanz sublimiert werden konnte. Der Körper schmolz bei 121°. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure ergab keine Depression, somit dürfte das erhaltene Produkt Benzoesäure sein.

Einwirkung von α-Styrolbromid auf β-Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Kaliumacetat.

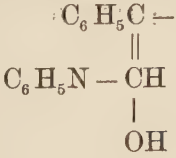
9,3 g α-Styrolbromid nnd 3,7 g Kaliumacetat wurden in 15 cm³ abs. Alkohol gelöst, dazu 5 g β-Phenylhydroxylamin hinzugegeben, mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht und stehen gelassen. Diese Kondensation, welche auch in der Kälte vorgenommen wurde, gab in beiden Fällen kein Kondensationsprodukt.

Einwirkung von α-Styrolbromid auf β-Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Pyridin.

Ein Gemisch von 5,5 g α-Styrolbromid und 3 g Pyridin wurde in 10 cm³ abs. Alkohol gelöst, mit 3 g Phenylhydroxylamin versetzt und hierauf einige Stunden gekocht. Dieselbe Kondensation wurde auch in Eisessig vorgenommen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Hitze. In allen Fällen konnte eine Kondensation nicht erzielt werden.

Einwirkung von β-Phenylhydroxylamin auf Oxymethylenbenzylcyanid.

Trans-β-Phenylhydroxylaminomethylenphenylessigsäurenitril oder (α-Cyan) β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin



20 g Oxymethylenbenzylcyanid werden in 50 cm^3 Eisessig gelöst, mit 15 g β-Phenylhydroxylamin versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. (Um die Oxymethylenverbindung in Eisessig zu lösen, ist es erforderlich, sie bis auf 70—80° zu erhitzen. Bevor man das Phenylhydroxylamin hinzugibt, läßt man die Lösung bis auf 30—40° abkühlen, sonst geht die Reaktion zu heftig vor sich und die Ausbeute wird dadurch stark beeinträchtigt.) Bald steigt die Temperatur bis auf 70—80° und der Körper fängt an, sich auszuscheiden in gelben Nadeln. Das entstandene Produkt wird abgenutscht und mit wenig Wasser vom Eisessig befreit. Aus Alkohol umkristallisiert, prächtige, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Die Kondensation geht auch beim bloßen Zusammenreiben beider Komponenten vor sich: hier ist die Reaktion sehr heftig, und ohne Eiskühlung verkohlt das Reaktionsgemisch. In Alkohol geht die Reaktion auch. Am besten ist die Methode in Eisessig. Das Produkt entsteht bei diesem Verfahren reiner und in besserer Ausbeute (80—90% der Theorie). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; schwerer in Benzin und Benzol. Unlöslich in Alkalilaugen und in verdünnten Säuren. Läßt sich nicht von alkoholischer Cupriacetat-Lösung oxydieren.

0,1354 g Substanz gaben 0,3782 g CO_2 und 0,0608 g H_2O

0,1404 g „ „ 16,3 cm^3 N_2 bei 19° C. und 746 mm

Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_2$: C 76,27 H 5,08 N 11,76%

Gefunden „ $C_{15}H_{12}ON_2$: C 76,20 H 5,02 N 11,79%

Versuche zur Verseifung des Nitrils der trans-β-Phenylhydroxylaminomethylenphenylessigsäure.

I. Mit 60% Schwefelsäure.

5 g Substanz wurden in einem Rundkölbchen in in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 10 cm^3 60%iger Schwefelsäure versetzt und unter Rückfluß auf einem Babotrichter fünf Stunden lang gekocht. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser schied sich nur unverändertes Produkt aus.

II. Mit alkoholischer Salzsäure.

3 g Substanz wurden in 15 ccm Alkohol in einem Rundkölbchen gelöst, mit 10 cm^3 reiner, konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Rückfluß auf einem Babotrichter fünf Stunden lang gekocht. Nach der Reaktion wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt. Es schied sich nur unverändertes Nitril aus.

III. Mit konzentriertem, wäßrigem Kali.

5 g Substanz wurden in einem Rundkölbchen mit einer Lösung von 4,6 g festem Kali in 10 cm^3 Wasser versetzt und unter Rückfluß gekocht. Bald konnte man einen starken Geruch nach Isonitril wahrnehmen, dann roch es nach Ammoniak und zuletzt nach Anilin. Das Produkt hatte sich vollständig zersetzt.

IV. Mit alkoholischem Kali.

5 g Substanz wurden mit einer Lösung von 4,6 g Kali in 15 cm^3 Alkohol versetzt und unter Rückfluß gekocht, wobei die gleiche Zersetzung wie mit wäßrigem Kali eintrat.

Reduktionsversuche mit dem Nitril der trans-β-Phenylhydroxylaminomethylenphenylessigsäure.

I. Mit Zinkstaub und Eisessig.

3 g Substanz wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst, unter Rückfluß gekocht und portionenweise mit 3 g Zinkstaub versetzt. Abgenutscht und mit Wasser verdünnt, fällt nur unveränderter Körper aus.

II. Mit Natriumbisulfit.

3 g Substanz wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4 g Natriumbisulfit in 5 cm³ Wasser unter Rückfluß gekocht. Nach einigen Stunden Kochen wurde die Lösung mit Wasser gefällt. Auch hier erhielt ich nur unverändertes Ausgangsprodukt zurück.

III. Mit Zinnchlorür und Salzsäure.

4 g Substanz wurden in 12 cm³ abs. Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in 40 cm³ reiner, konzentrierter Salzsäure hinzugegeben und unter Rückfluß gekocht. Der Versuch scheiterte, wie die obigen.

Einwirkung von Anilin auf Oxymethylenbenzylcyanid.

trans-Anilindometylenbenzylcyanid

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CN \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5NH - CH \end{array}$$

10 g Oxymethylenbenzylcyanid werden in 20 cm³ Eisessig gelöst, die Lösung wird mit 6,41 g frisch destilliertem Anilin versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Bald beginnt eine reichliche Kristallausscheidung, man

hört dann mit dem Kocheu auf und läßt das Reaktionsgemisch noch einige Zeit stehen. Man nutscht die Kristalle ab und wäscht sie mit Wasser vom Eisessig aus. Aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln. Schmelzpunkt 156°.

0,1408 g Substanz gaben 16 cm^3 N_2 bei 20° C. und 741 mm

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$: N 12,73%
Gefunden „ $C_{15}H_{12}N_2$: N 12,90%.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxymethylenbenzylcyanid.

Benzylcyanidmethylenphenylhydrazid

$$\begin{array}{rl} & C_6H_5 - C - CN \\ & \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - NH - NH - & \qquad CH \end{array}$$

10 g Oxymethylenbenzyclyanid werden in 20 cm^3 Eisessig gelöst, mit 7,50 g Phenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade gekocht bis zur beginnenden Kristallausscheidung. Der ausgeschiedene Körper wurde abgenutscht, vom Eisessig ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Da der Körper in keine Kondensation mit Benzaldehyd, in Eisessig auch in Alkohol, eingeht, so ist anzunehmen, daß er die symmetrische Formel besitzt und nicht die unsymmetrische:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - C - CN \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N - NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_2H_5 \end{array}$$

0,1240 g Substanz gaben 20,35 cm³ N_2 bei 20° C. und 710 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$: N 17,87 %

Gefunden „ $C_{15}H_{13}N_3$: N 17,87 %.

Einwirkung von p-Aminophenol auf Oxymethylenbenzylcyanid.

Methylenbenzylcyanid-p-Aminophenol

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CN \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \underset{(4)}{(HO)}\, C_6H_4 - \underset{(1)}{NH} - CH \end{array}$$

10 g Oxymethylenbenzylcyanid werden in 20 cm³ Alkohol gelöst. Zur Lösung werden 7,6 g fein verpulverten p-Aminophenol hinzugegeben, auf dem Wasserbade zirka eine halbe Stunde gekocht und einige Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich graugrüne Nadeln aus. Diese werden abgenutscht und mit ein wenig Alkohol nachgewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 150°.

Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzin und fast unlöslich in Benzol. In Alkalilaugen löst er sich mit demselben Farbenwechsel wie p-Nitrophenol; aus konzentrierten Lösungen scheidet sich das Natrium- oder Kaliumsalz in gelben Nadeln aus. Er reduziert alkoholische Cupri-Acetat-Lösung, wobei ein dunkelbraunes amorphes Cu-Salz entsteht.

Mit Thionylchlorid gibt er ein Chlorid und mit Dimethylsulfat läßt er sich methylieren.

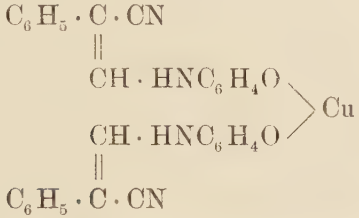
0,1326 g Substanz gaben 13,65 cm³ N_2 bei 22° C. und 748 mm

0,1242 g „ „ 12,86 cm³ N_2 „ 18° C. und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_2$: N 11,86 %

Gefunden „ $C_{15}H_{12}ON_2$: N 11,72 u. N 11,83 %

Kupfersalz des Benzylcyanidmethylen-p-aminophenols.



Eine Lösung von 20 g Benzylcyanidmethylen-p-aminophenol in 10 cm^3 Alkohol wird unter Schütteln mit einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung von Cupriacetat (Alkohol und Wasser 1 : 1) portionenweise versetzt.

Die Lösung färbt sich dunkelbraun und es scheiden sich durch Kratzen mit dem Glasstabe schmierige Flocken aus. Nach dem Abnutschen wird der Niederschlag digeriert mit warmem Benzin. Abgesaugt und getrocknet stellt das Kupfersalz ein dunkelbraunes, fast schwarzes amorphes Pulver dar.

0,3562 g Substanz gaben 0,0528 g CuO
Berechnet für $(C_{15}H_{11}ON_2)_2Cu$: Cu 11,91 %
Gefunden „ $(C_{15}H_{11}OO_2)_2Cu$: Cu 11,84 %.

Zusammenstellung der Resultate.

Neu dargestellt und beschrieben wurden folgende Verbindungen:

1. Diphenylisoxazolon.
2. Monobromid des Diphenylisoxazolon.
3. Dibromid des Diphenylisoxazolon.
4. trans-β-Phenylhydroxylaminmethylenphenylessigsäure.
5. Silbersalz der trans-Säure.
6. trans-β-Phenylhydroxylaminmethylenphenylessigsäurenitril oder (α-Cyan)-β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin.
7. trans-β-Phenylhydroxylaminmethylenphenylessigsäureäthylester.
8. β-Styryl-β-Phenylhydroxylamin.
9. Monobromid des Styrylderivates.
10. Dibromid des Styrylderivates.
11. Amilidomethylenbenzylcyanid.
12. Benzylcyanidmethylenphenylhydrazid.
13. Methylenbenzylcyanid-p-aminophenol.
14. Cu-Salz desMethylenbenzylcyanid-p-aminophenols.

Vita.

Isaak Gruenholz, geb. 1886, 25. September, Sohn des Kaufmanns Samson und Rebbeka Gruenholz (geb. Adler) aus Odessa, absolvierte ein klassisches Gymnasium in Odessa und studierte an der Freiburger Universität 1912 bis 1914. Während dieser Zeit arbeitete er in der anorganischen Abteilung unter Riesenfeld und Meigen und, nach den ersten Vorexamina, in der organischen Abteilung unter Fromm. Beim Kriegsausbruch 1914 wurde er gezwungen, sein Studium zu unterbrechen, da er als russischer Staatsangehöriger an einer deutschen Universität nicht studieren durfte. Er fand dann Beschäftigung im Laboratorium der chem. Fabrik „Süddeutsche Ölwerke", wo er die ganze Kriegszeit hindurch arbeitete. Im Wintersemester 1919 immatrikulierte er sich an der Universität Basel. Er bestand dort bald die zweite Vorprüfung und begann dann die vorliegende Arbeit bei Prof. Dr. H. Rupe und schloß sie im Winter 1921 ab.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Rupe für die mannigfachen Ratschläge und Anregungen, die mir während der Ausarbeitung meiner Dissertation zuteil geworden sind, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten:

in Freiburg B. L. Gattermann, Riesenfeld, W. Meigen, Fromm, F. Himstedt;

in Basel H. Rupe, Fr. Fichter, P. Ruggli, A. Hagenbach, H. Veillon, H. Zickendraht, C. Schmidt, H. Preiswerk.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.